

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 3511924 A1

②① Aktenzeichen: P 35 11 924.1
②② Anmeldetag: 1. 4. 85
④③ Offenlegungstag: 24. 10. 85

⑤① Int. Cl. 4:
C07D 211/08
C 07 D 498/10
C 09 K 15/20
C 09 D 7/12
C 09 D 5/38
C 08 K 5/34
C 08 K 5/35

DE 3511924 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
13.04.84 GB 8409732

⑦① Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:
Hess, Erwin, Aesch, CH; Wolf, Rainer, Dr., Allschwil,
CH

⑤④ 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin-Stabilisatoren

Wäßrige Dispersionen von UV-Stabilisatoren der 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinreihe eignen sich hervorragend für die Verwendung in wäßrigen Lacksystemen, die vor allem für Außenanstriche und Autolackierungen verwendet werden.

DE 3511924 A1

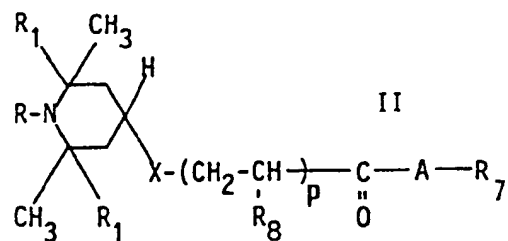
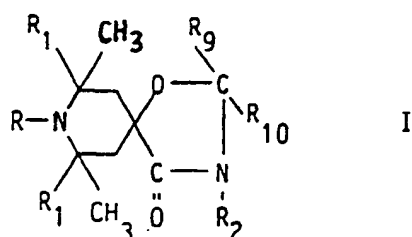
SANDOZ-PATENT-GMBH
L ö r r a c h

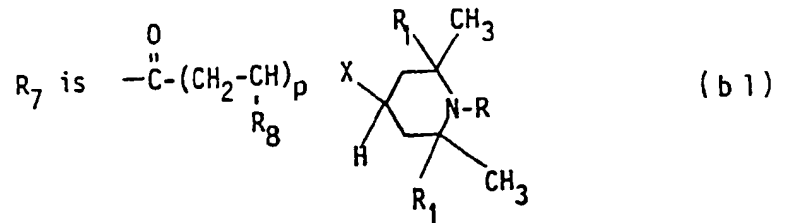
Case 153-4895

2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin-Stabilisatoren

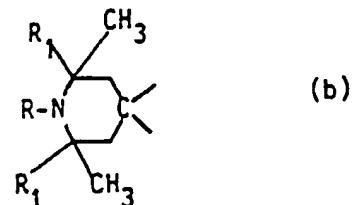
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wässrige Dispersionen einer oder mehrerer 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen.
2. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 1, mit einer oder mehreren 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen der Formel I oder II

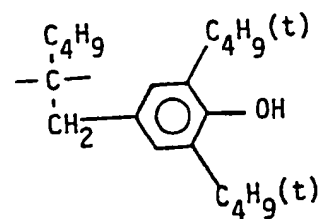




- p 0 oder 1,
 R_8 Wasserstoff oder Methyl
 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-30} -Alkyl oder Benzyl
 oder R_9 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl und R_{10} Phenyl, C_{1-4} -Alkylphenyl, Chlorphenyl oder 4-Hydroxy-3,5-ditertiärbutylphenyl oder Naphthyl
 oder R_9 und R_{10} , zusammen mit dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom einen C_{5-15} -Cycloalkylidenring, der durch C_{1-4} -Alkyl substituiert sein kann, oder eine Gruppe der Formel b

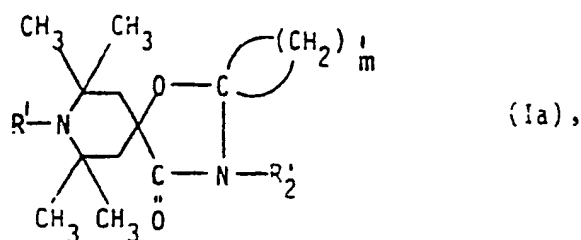


- X Sauerstoff oder $-NH-$,
 A eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_n$ oder



und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeuten,
wobei die Verbindungen der Formel I und II ein Molekulargewicht
unter 2000 und einen Schmelzpunkt über 100°C haben müssen.

3. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 2, mit einer 2,2,6,6-Tetra-
alkylpiperidinverbindung der Formel I.
4. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 3, worin die 2,2,6,6-Tetra-
alkylpiperidinverbindung der Formel I a entspricht



- worin R'_1 Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-R'_3$,
 R'_2 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2CO-OR'_4$,
 R'_3 C_{1-6} -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-O-Alkyl-$
 $-C_{1-2}$ oder $-NR'_5R'_6$
 R'_4 C_{1-8} -Alkyl oder C_{5-6} -Cycloalkyl, das eine oder zwei C_{1-4} -
Alkylgruppen tragen kann,
 R'_5 Wasserstoff, C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Phenyl oder
 C_{1-6} -Alkylphenyl,
 R'_6 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl,
oder R'_5 und R'_6 zusammen mit dem an sie gebundenen Stickstoffatom
einen Morpholin- oder Piperidinring
und m' eine ganze Zahl von 4 bis 11 bedeuten.

einem anionischen Dispergator aus der Gruppe der sulfonierten (Di-) Tolyläther-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der oxalkylierten und sulfonierten, mindestens 7 Phenylkerne enthaltenden Novolak-Verbindungen und/oder sulfonierten Lauryldiglykoläther

und/oder einem kationischen Dispergator aus der Gruppe der oxalkylierten Verbindungen der Formel C_{20-22} -Alkyl-NH-CH₂CH₂CH₂NH₂ oder H₂N-(C₂₀₋₂₂-Alkyl)-NH₂ oder sulfoniertes Dimethyl-C₁₄-alkyl-benzylammoniumchlorid.

6. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 5, mit einem nichtionogenen Dispergator aus der Gruppe der oxäthylierten Nonylphenole, iso-Octylphenole, Dioctylphenole oder Alkyl-polyglykoläther, Dialkylphenol-polyglykoläther, oxalkylierten und gegebenenfalls carboxymethylierten Dioctylphenole oder Tridecylpolyglykoläther, der Dilaurylglykoläther und oxäthyliertes Ricinusöl, einem anionischen Dispergator aus der Gruppe der sulfonierten Ditolyläther-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und/oder einem kationischen Dispergator aus der Gruppe C_{20-22} -Alkyl-NH-CH₂CH₂CH₂NH₂, 100-110 Äthylenoxid und 2-Aminosulfonsäure-dimethyl(n-C₁₄)-alkylbenzyl-ammoniumchlorid.

7. Wässrige Dispersionen gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, die einen zusätzlichen UV-Absorber enthalten.
8. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der Herstellung von Lackmassen.
9. Lackmassen, in Form einer wässrigen Dispersion, die einen oder mehrere 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen, gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, einen oder mehrere Dispergatoren, gemäss einem der Ansprüche 5 oder 6, ein polymeres Lackbindemittel auf der Basis hitzevernetzbarer Acrylharze, Alkydharze, Alkyd-Melaminharze, Polyester- und/oder Polyurethanharze enthalten.
10. Lackmassen, gemäss Anspruch 8, die zusätzlich ein oder mehrere Farbstoffpigmente und/oder Metallpartikel enthalten.

2,2,6,6-TETRAALKYLPYPERIDIN-STABILISATOREN

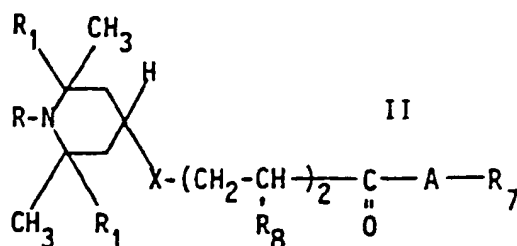
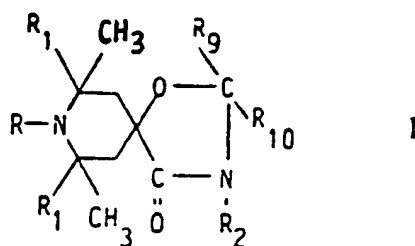
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wässrige Dispersionen von 2,2,6,6-Tetraalkylpyperidinverbindungen, die insbesondere zur Stabilisierung, vor allem gegen den Abbau durch UV-Strahlung, von Lacken eingesetzt werden.

Die 2,2,6,6-Tetraalkylpyperidinverbindungen und ihre Verwendung als UV-Stabilisatoren für Kunststoffe sind an sich bekannt. Diese Verbindungen wurden jedoch bisher nur in festem Zustand oder in Form organischer Lösungen eingesetzt.

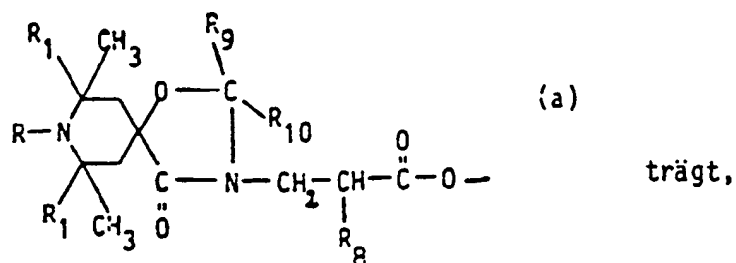
Um den Verlust organischer Lösungsmittel und die damit verbundene Verschmutzung, bzw. Vergiftung der Umwelt auf ein Mindestmass zu beschränken, werden in zunehmendem Masse Lacke in Form von wässrigen Dispersionen verwendet, wodurch der Gebrauch von organischen Lösungsmitteln entscheidend eingeschränkt wird.

Wässrige Lackdispersionen für Aussenanstriche, insbesondere Autolackierungen müssen auch die nötigen Lack-Stabilisatoren, insbesondere solche gegen die zerstörenden Einflüsse der UV-Strahlung enthalten. Dabei ist es von wesentlicher Bedeutung, dass die Dispersionen über längere Zeit stabil sind (Lagerungsstabilität). Es darf sich keine der Lackkomponenten etwa durch Koagulieren, Ausflocken, absondern und damit der Qualität der herzustellenden Lackschicht in Frage stellen.

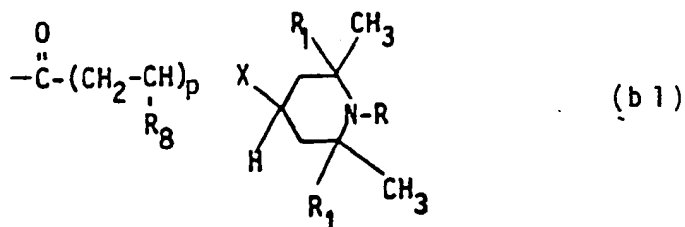
Die vorliegende Erfindung betrifft somit vor allem wässrige Dispersionen mit einer oder mehreren 2,2,6,6-Tetraalkylpyperidinverbindungen der Formel I oder II



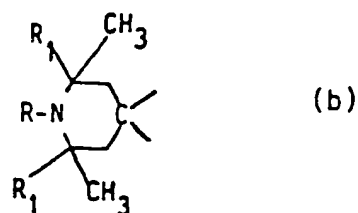
- worin R Wasserstoff, C₁₋₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel -CH₂CN oder -CO-R₃,
- alle R₁ unabhängig voneinander Methyl oder eine Gruppe der Formel -CH₂(C₁₋₄-Alkyl),
- R₂ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -CH₂-CH-CO-OR₄,
 R_8
- R₃ C₁₋₆-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -CO-O(C₁₋₄-Alkyl) oder -NR₅R₆,
- R₄ Phenyl, C₅₋₈-Cycloalkyl, Mono- oder Di-(C₁₋₄-alkyl)-C₅₋₆-cycloalkyl, gegebenenfalls einmal durch Phenyl oder Naphthyl substituiertes oder durch Sauerstoff oder C₁₋₄-Alkylimin unterbrochenes C₁₋₁₂-Alkyl oder C₂₋₁₂-Alkenyl, oder gegebenenfalls durch Sauerstoff oder C₁₋₄-Alkylimin unterbrochenes C₂₋₂₀-Alkyl oder C₂₋₂₀-Alkenyl, das eine oder zwei Gruppen der Formel a



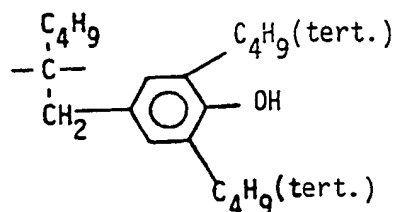
- R_5 Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_{1-12} -Alkylphenyl,
- R_6 Wasserstoff oder C_{1-12} -Alkyl,
- oder R_5 und R_6 zusammen mit dem an sie gebundenen Stickstoffatom ein 5-, 6- oder 7-gliedriges Ringsystem, das auch ein Sauerstoffatom enthalten kann,
- R_7 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel b 1



- p 0 oder 1,
- R_8 Wasserstoff oder Methyl
- R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-30} -Alkyl oder Benzyl
- oder R_9 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl und R_{10} Phenyl, C_{1-4} -Alkylphenyl, Chlorphenyl oder 4-Hydroxy-3,5-ditertiärbutylphenyl oder Naphthyl
- oder R_9 und R_{10} , zusammen mit dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom einen C_{5-15} -Cycloalkylidenring, der durch C_{1-4} -Alkyl substituiert sein kann, oder eine Gruppe der Formel b



X Sauerstoff oder -NH-,
 A eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_n$ oder



und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeuten,
 wobei die Verbindungen der Formel I und II ein Molekulargewicht
 bis 2000 und einen Schmelzpunkt über 100°C haben.

Die genannten Phenylkerne sind vorzugsweise unsubstituiert, können jedoch bis zu drei Substituenten, darunter bis zu drei Halogenatome, C_{1-6} -Alkylgruppen oder eine Hydroxylgruppe tragen.

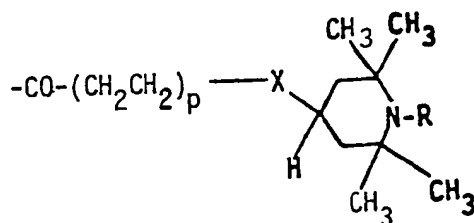
Alle Alkyl-, Alkenyl- und Alkoxygruppen können linear oder verzweigt sein (sofern keine speziellen Angaben gemacht werden). Unter Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere Chlor zu verstehen.

Unabhängig von den übrigen Substituenten bedeuten in den Formeln I und II R vorzugsweise R' und dieses Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-R'_3$,

R_1 vorzugsweise Methyl,

R_2 vorzugsweise R'_2 und dieses Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2CO-O-R'_4$.

- R_3 vorzugsweise R'_3 und dieses C_{1-6} -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-O-(C_{1-2}-Alkyl)$ oder $-NR'_5R'_6$,
 R_4 vorzugsweise R'_4 und dieses C_{1-8} -Alkyl oder C_{5-6} -Cycloalkyl, das eine oder zwei C_{1-4} -Alkylgruppen tragen kann,
 R_5 vorzugsweise R'_5 und dieses Wasserstoff C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_{1-6} -Alkylphenyl,
 R_6 vorzugsweise R'_6 und dieses Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl oder R'_5 und R'_6 zusammen mit dem an sie gebundenen Stickstoffatom einen Morphin- oder Piperidinring,
 R_7 vorzugsweise R'_7 und dieses einen Rest der Formel b 2



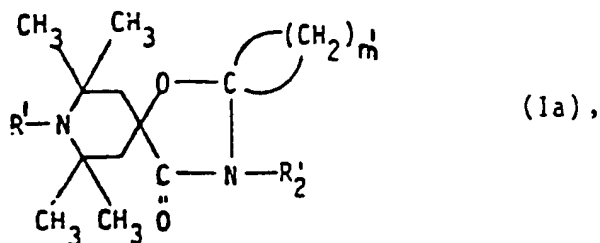
(b 2)

- R_8 vorzugsweise Wasserstoff,
 R_9 und R_{10} mit dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom vorzugsweise eine Gruppierung der Formel



wobei m eine ganze Zahl von 4 bis 14 und vorzugsweise m' und dieses eine ganze Zahl von 4 bis 11, insbesondere 11.

Für den erfindungsgemässen Einsatz in dispergierter Form eignen sich besonders die 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen der Formel I und unter diesen sind diejenigen der Formel Ia bevorzugt



worin R^1 Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-R_3^1$,
 R_2^1 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2CO-OR_4^1$,
 R_3^1 C_{1-6} -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-O-(C_{1-2}$ -Alkyl)
 oder $-NR_5^1R_6^1$,
 R_4^1 C_{1-8} -Alkyl oder C_{5-6} -Cycloalkyl, das eine oder zwei C_{1-4} -Alkyl-
 gruppen tragen kann,
 R_5^1 Wasserstoff, C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_{1-6} -Alkyl-
 phenyl,
 R_6^1 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl,
 oder R_5^1 und R_6^1 zusammen mit dem an sie gebundenen Stickstoffatom
 einen Morpholin- oder Piperidinring
 und m^1 eine ganze Zahl von 4 bis 11, vorzugsweise 11, bedeuten.

Sehr wesentlich für die Stabilität der wässrigen Dispersionen sind ge-
 eignete Dispergatoren. Es können hier ein oder mehrere nicht ionogene
 Dispergatoren aus der Gruppe der polyoxalkylierten und/oder carboxy-
 methylierten aliphatischen Alkohole, polyoxyalkylierten und/oder carboxy-
 methylierten Alkylphenole, polyoxalkylierten Fettsäuren oder polyox-
 alkylerten und/oder carboxymethylierten Mono-, Di- oder Polyglykoläther,
 ein oder mehrere anionische Dispergatoren aus der Gruppe der sulfonierten
 (Di-)Tolyläther-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der sulfonierten Naph-
 thalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der oxalkylierten und sulfon-
 ierten, mindestens 7 Phenylkerne enthaltenden Novolak-Verbindungen und/
 oder sulfonierten Lauryldiglykoläther und/oder ein kationischer Disper-
 gator aus der Gruppe der oxalkylierten Verbindungen der Formel C_{20-22} -Al-
 kyl-NH- $CH_2CH_2CH_2NH_2$ oder $H_2N-(C_{20-22}$ -Alkyl)- NH_2 oder sulfoniertes Di-

methyl- C_{14} -alkyl-benzyl-ammoniumchlorid eingesetzt werden. Bevorzugt sind Dispersionen mit einem nichtionogenen Dispergator aus der Gruppe der oxäthylierten Nonylphenole, iso-Octylphenole, Dioctylphenole oder Alkyl-polyglykoläther, Dialkylphenol-polyglykoläther, oxalkylierten und gegebenenfalls carboxymethylierten Dioctylphenole oder Tridecylpolyglykoläther, der Dilaurylglykoläther und oxäthyliertes Ricinusöl, einem anionischen Dispergator aus der Gruppe der sulfonierten Ditolyläther-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und/oder einem kationischen Dispergator aus der Gruppe C_{20-22} -Alkyl-NH-CH₂CH₂CH₂NH₂ . 100-110 Aethylenoxid und 2-Aminosulfonsäure-dimethyl(n- C_{14})-alkylbenzyl-ammoniumchlorid.

Die Herstellung der wässrigen Dispersionen der Verbindungen I und II erfolgt nach allgemein bekannten Methoden, z.B. durch Mahlen der 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen in einer Sand- oder Kugelmühle (vorzugsweise mit Quarzitperlen) in Gegenwart von Wasser und, vorzugsweise, einem der erwähnten Dispergatoren. Die Dispergatoren weisen vorzugsweise einen HLB-Wert von mindestens 10, insbesondere zwischen 15 und 30, auf. Die oben genannten Oxalkylierten Produkte enthalten vorzugsweise (falls nicht anders angegeben) 16 bis 60 Alkylenoxid-Einheiten, die Phenole insbesondere 10 bis 30, die Polyglykoläther insbesondere 6 bis 60. Die vor allem bevorzugten nichtionogenen Dispergatoren sind Nonylphenol. 15 Aethylenoxid, iso-Octylphenol . 10-20 Aethylenoxid, Alkyl-polyglykoläther, carboxymethyliertes Di-iso-octylphenol, zur Hälfte carboxymethylierter Tridecyl-polyglykoläther (. 6 Aethylenoxideinheiten), Lauryldiglykoläther, Dioctylphenol. 30 Aethylenoxid und Ricinusöl . 30 Aethylenoxid.

Die so hergestellten Dispersionen der 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen enthalten im allgemeinen 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 40 Gewichtsprozent Tetraalkylpiperidin und 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent Dispergator. Diese Dispergatoren können auch noch andere

Stabilisatoren, insbesondere UV-Absorber, z.B. Oxalanilide, 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxylbenztriazole, enthalten. Die Dispersionen werden den wässrigen Lacksystemen einfach durch Mischen zugefügt.

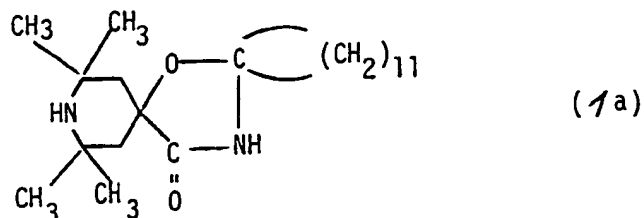
Unter wässrigen Lacksystemen sind wässrige Dispersionen oder Emulsionen von polymerem Material, z.B. auf Acryl- oder Urethanpolymerbasis zu verstehen. Diese Systeme werden seit langem für sogenannte Wasserlacke oder Dispersionsfarben verwendet. Diese Systeme sind z.B. im "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol.4, Seiten 80-96 und 306-319, von H.Kittel beschrieben, Wasserlacke werden auch in der Zeitschrift "Industrie-Lackierbetrieb", 45, Nr. 2/1977, auf Seite 49, beschrieben. Im besonderen eignen sich die erfindungsgemässen Dispersionen für die Anwendung in wässrigen Lacksystemen für Automobile. Diese Lacke enthalten einen oder mehrere polymere Binder, basierend auf hitzevernetzbaaren Acryl-, Alkyd-, Alkyd-Melamin-, Polyester und/oder Urethanharzen. Diese Lacke können auch ein oder mehrere Farbstoffpigmente und/oder Metallpartikel (metallisierte Lacke) enthalten. Angewendet werden diese Lacke in Ein- oder Mehrschichttechnik nach dem Einbrennverfahren, d.h. im allgemeinen erfolgt die Lackaushärtung bei Temperaturen über 85°C, nachdem die wässrige Phase der Lacke z.B. luftgetrocknet wurde. Die Lackaushärtung kann auch auf dem Wege der Säurekatalysierung erfolgen.

In den wässrigen Lacksystemen sind die 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 2, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gewichtsmenge der polymeren Verbindungen, vorhanden.

In den folgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozent. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

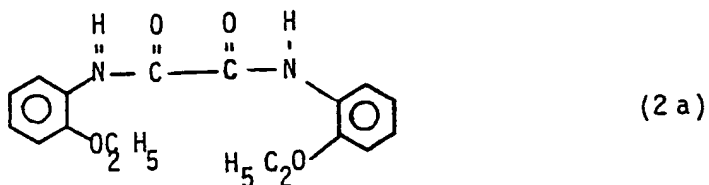
120 Teile der Verbindung der Formel (1a)



werden mit 10 Teilen des Additionsproduktes von 1 Mol iso-Octylphenol und 10 Mol Aethylenoxid, 270 Teilen Wasser und 400 Teilen Quarzitperlen (mittlerer Durchmesser 1 bis 3 mm) gemischt und vier Stunden gemahlen. Man filtriert von den Quarzitperlen ab und wäscht diese mit 100 Teilen Wasser aus. Die maximale Grösse der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Teilchen ist etwa 1 μm .

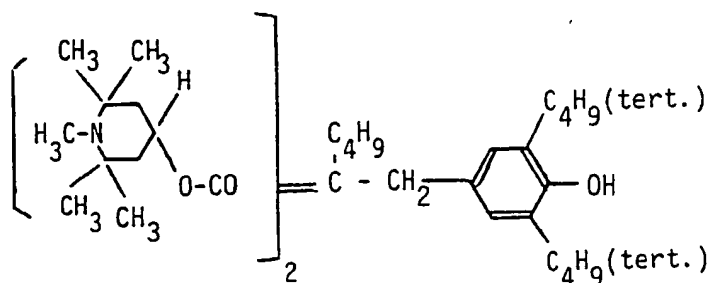
Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch an Stelle von 120 Teilen der Verbindung der Formel 1a 40 Teile dieser Verbindung und 80 Teile der Verbindung der Formel 2a



ein.

Nach dem Verfahren der Beispiele 1 und 2 kann auch, an Stelle der Verbindung der Formel 1a, die gleiche Menge der Verbindung der Formel



oder eine andere 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindung, gemäss den vorhergehenden Angaben, eingesetzt werden.

Beispiel 3

3,5 Teile einer Dispersion gemäss Beispiel 2 werden zu 100 Teilen einer Acrylatharz-Dispersion (Neocryl A 622, Polyvinyl-Chemie) mit einem Trockensubstanz-Anteil von 32 % gegeben. Die Mischung wird als 100 μ^m dicker Film auf eine plane Fläche aus PVC appliziert, 10 Minuten bei 80° und darauf 16 Stunden bei 50° behandelt. Der so erhaltene klare, transparente Film ist ausgezeichnet stabil und zeigt nach Langzeit-Bewetterung (UVCON-Bewetterungsapparat von Atlas) keinen Verlust an Glanz und wird auch nicht spröde.